

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

TAKEDA, et al
July 3, 2003
BSKBLP
703-205-8000
0171-0986P
10F1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 7月 4日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-195740

[ST.10/C]:

[JP2002-195740]

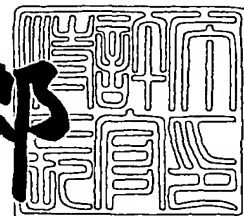
出 願 人
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009552

【書類名】 特許願

【整理番号】 14270

【提出日】 平成14年 7月 4日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 武田 隆信

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 渡邊 修

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（1）で示される繰り返し単位を含む重量平均分子量が1,000～500,000である高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【化1】



（式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、又はトリフルオロメチル基を表し、 R^3 はメチル基、又はエチル基を表す。また、 R^4 、 R^5 はそれぞれ炭素数1～7のアルキル基を表し、 R^4 、 R^5 が結合して環構造となってもよい。）

【請求項2】 下記一般式（2）で示される繰り返し単位を含む重量平均分子量が1,000～500,000である高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【化2】



（式中、 R^2 は水素原子、ヒドロキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、又はトリフルオロメチル基を表す。）

【請求項3】 下記一般式（1）及び下記一般式（3）で示される繰り返し単位のいずれをも有する重量平均分子量が1,000～500,000である高

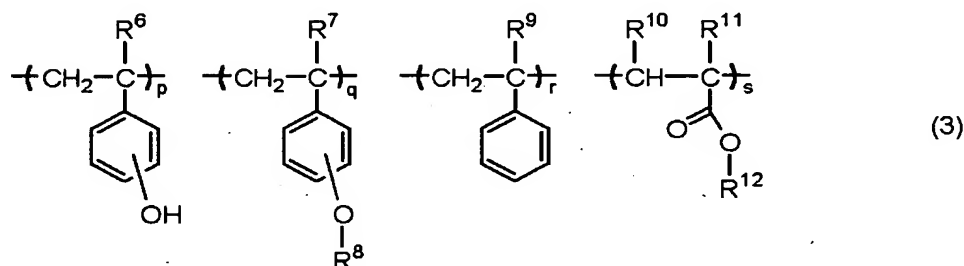
分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【化 3】



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、又はトリフルオロメチル基を表し、 R^3 はメチル基、又はエチル基を表す。また、 R^4 、 R^5 はそれぞれ炭素数 1～7 のアルキル基を表し、 R^4 、 R^5 が結合して環構造となってもよい。 t は正数である。)

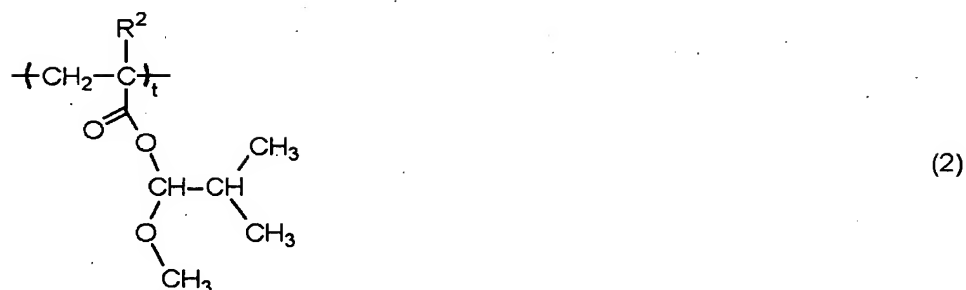
【化 4】



(式中、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} はそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、又はトリフルオロメチル基を表し、 R^8 は炭素数 1～10 のアルキル基を表し、 R^{12} は炭素数 4～30 のアルキル基、又は珪素置換アルキル基を表す。また、 q 、 r 、 s は 0 又は正数であり、 p は正数である。)

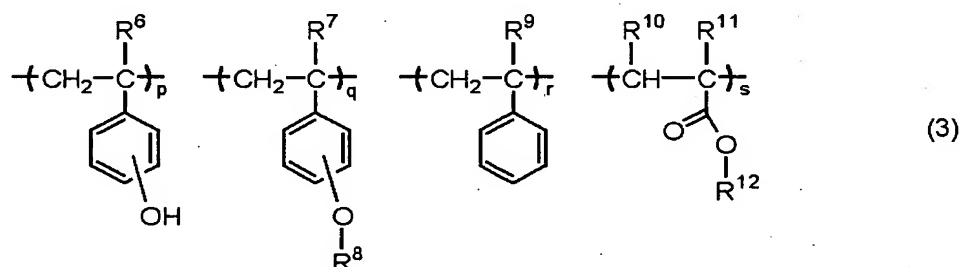
【請求項 4】 下記一般式 (2) 及び下記一般式 (3) で示される繰り返し単位のいずれをも有する重量平均分子量が 1,000～500,000 である高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【化5】



(式中、 R^2 は水素原子、ヒドロキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、又はトリフルオロメチル基を表す。 t は正数である。)

【化6】



(式中、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} はそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、又はトリフルオロメチル基を表し、 R^8 は炭素数1～10のアルキル基を表し、 R^{12} は炭素数4～30のアルキル基、又は珪素置換アルキル基を表す。また、 q 、 r 、 s は0又は正数であり、 p は正数である。)

【請求項5】 (A) 有機溶剤、

(B) ベース樹脂として請求項1乃至4のいずれか1項に記載の高分子化合物、

(C) 酸発生剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項6】 (A) 有機溶剤、

(B) ベース樹脂として請求項1乃至4のいずれか1項に記載の高分子化合物、

(C) 酸発生剤、

(D) 溶解阻止剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項7】 更に、(E) 添加剤として塩基性化合物を配合したことを特

徴とする請求項 5 又は 6 記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、フォトリソマスクを介して高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性を有する（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルを酸の作用により分解し、アルカリに対する溶解性が増加する反応性基として使用する高分子化合物をベース樹脂としてレジスト材料に配合することにより、保存安定性が良好で、露光前後のアルカリ溶解速度コントラストが大幅に高く、高感度で高解像性を有し、優れたエッチング耐性を示す、特に超 L S I 製造用の微細パターン形成材料として好適な化学増幅ポジ型レジスト材料等のレジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、L S I の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーは、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能になる。

【0003】

近年開発された酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料（特公平 2 - 2 7 6 6 0 号、特開昭 6 3 - 2 7 8 2 9 号公報等記載）は、遠紫外線の光源として高輝度な K r F エキシマレーザーを利用し、感度、解像性、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有した遠紫外線リソグラフィーに特に有望なレジスト材料として期待されている。

【0004】

このような化学増幅ポジ型レジスト材料としては、ベースポリマー、酸発生剤からなる二成分系、ベースポリマー、酸発生剤、酸不安定基を有する溶解阻止剤からなる三成分系が知られている。

【 0 0 0 5 】

例えば、特開昭 6 2 - 1 1 5 4 4 0 号公報にはポリ-*p*-*tert*-ブトキシスチレンと酸発生剤からなるレジスト材料が提案され、この提案と類似したものとして特開平 3 - 2 2 3 8 5 8 号公報に分子内に *tert*-ブトキシ基を有する樹脂と酸発生剤からなる二成分系レジスト材料、更には特開平 4 - 2 1 1 2 5 8 号公報にはメチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基含有ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤からなる二成分系のレジスト材料が提案されている。

【 0 0 0 6 】

更に、特開平 6 - 1 0 0 4 8 8 号公報にはポリ [3, 4 - ビス (2 - テトラヒドロピラニルオキシ) スチレン]、ポリ [3, 4 - ビス (*tert*-ブトキシカルボニルオキシ) スチレン]、ポリ [3, 5 - ビス (2 - テトラヒドロピラニルオキシ) スチレン] 等のポリジヒドロキシスチレン誘導体と酸発生剤からなるレジスト材料が提案されている。

【 0 0 0 7 】

また、より高い透明性及び基板への密着性の実現と、基板までの裾引き改善、エッチング耐性向上のためヒドロキシスチレンと、(メタ)アクリル酸三級エステルとの共重合体を使用したレジスト材料も報告されているが(特開平 3 - 2 7 5 1 4 9 号公報、特開平 6 - 2 8 9 6 0 8 号公報)、この種のレジスト材料は解像性や、露光後のパターン形状が悪い等の問題があり、満足できるものではなかった。更にヒドロキシスチレンと、(メタ)アクリル酸エトキシエチルエステルとの共重合体を使用したレジスト材料が報告され、優れた解像性を示したが、熱的安定性が非常に悪いという欠点から実用化には至っていない。

【 0 0 0 8 】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、従来のレジスト材料を上回る高感度及び高解像度、露光余裕度、プロセス適応性を有し、露光後のパターン形状が良

好であり、更に熱的安定性に優れたレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料を提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、下記一般式（１）又は（２）で示される繰り返し単位を少なくとも有する、又はこれに加えて下記一般式（３）で示される繰り返し単位を更に含む重量平均分子量が 1, 0 0 0 ～ 5 0 0, 0 0 0 の高分子化合物がポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として有効で、この高分子化合物と酸発生剤と有機溶剤とを含む化学増幅ポジ型レジスト材料が、レジスト膜の溶解コントラスト、解像性が高く、露光余裕度があり、更に保存安定性が良好で、プロセス適応性に優れ、露光後のパターン形状が良好でありながら、微細化に伴う、レジスト膜厚の薄膜化に対応できることを示し、これらのことから実用性が高く、超 L S I 用レジスト材料として非常に有効であることを知見した。

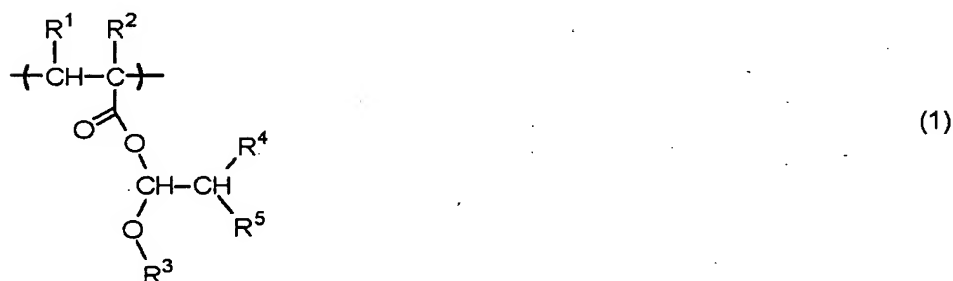
【 0 0 1 0 】

即ち、本発明は下記の化学増幅型レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項 1 :

下記一般式（１）で示される繰り返し単位を含む重量平均分子量が 1, 0 0 0 ～ 5 0 0, 0 0 0 である高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【化 7】



（式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、又はトリフルオロメチル基を表し、 R^3 はメチル基、又はエチル基を表す。また、 R^4 、 R^5 はそれぞれ炭素数 1 ～ 7 のアルキル基

を表し、 R^4 、 R^5 が結合して環構造となってもよい。)

請求項2：

下記一般式(2)で示される繰り返し単位を含む重量平均分子量が1,000～500,000である高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【化8】



(式中、 R^2 は水素原子、ヒドロキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、又はトリフルオロメチル基を表す。)

請求項3：

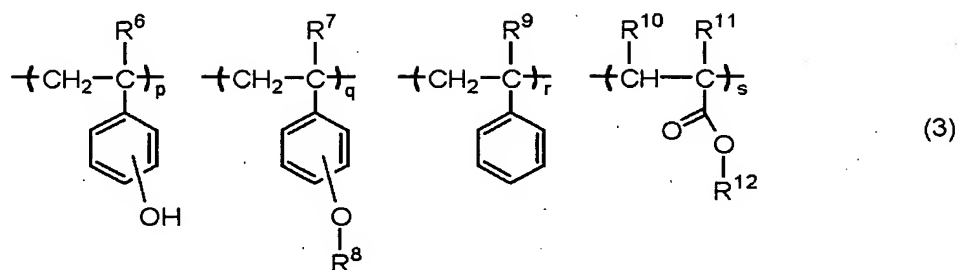
下記一般式(1)及び下記一般式(3)で示される繰り返し単位のいずれをも有する重量平均分子量が1,000～500,000である高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【化9】



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、又はトリフルオロメチル基を表し、 R^3 はメチル基、又はエチル基を表す。また、 R^4 、 R^5 はそれぞれ炭素数1～7のアルキル基を表し、 R^4 、 R^5 が結合して環構造となってもよい。 t は正数である。)

【化 10】

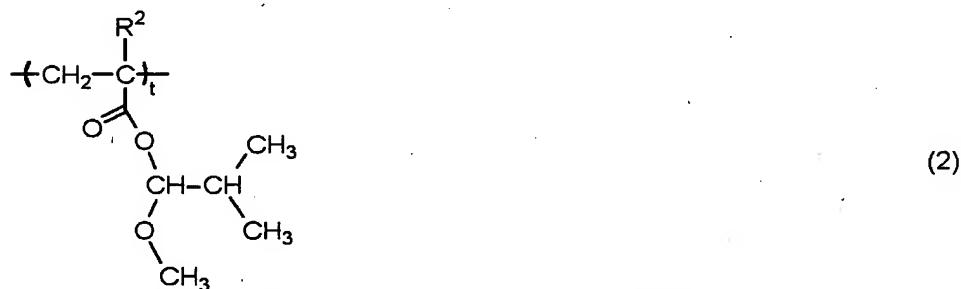


(式中、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} はそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、又はトリフルオロメチル基を表し、 R^8 は炭素数1～10のアルキル基を表し、 R^{12} は炭素数4～30のアルキル基、又は珪素置換アルキル基を表す。また、 q 、 r 、 s は0又は正数であり、 p は正数である。)

請求項 4：

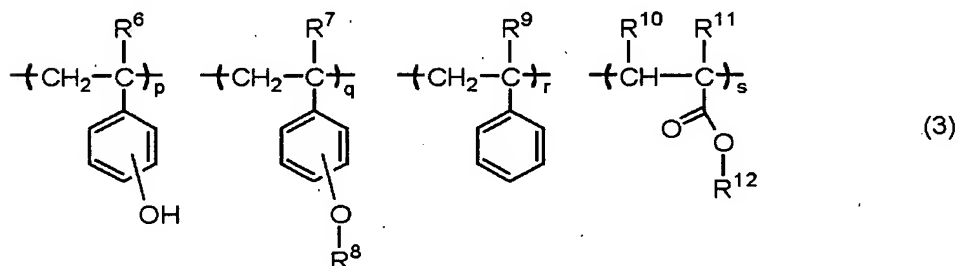
下記一般式(2)及び下記一般式(3)で示される繰り返し単位のいずれをも有する重量平均分子量が1,000～500,000である高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【化 11】



(式中、 R^2 は水素原子、ヒドロキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、又はトリフルオロメチル基を表す。 t は正数である。)

【化 12】



(式中、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} はそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、又はトリフルオロメチル基を表し、 R^8 は炭素数1～10のアルキル基を表し、 R^{12} は炭素数4～30のアルキル基、又は珪素置換アルキル基を表す。また、 q 、 r 、 s は0又は正数であり、 p は正数である。)

請求項5：

- (A) 有機溶剤、
- (B) ベース樹脂として請求項1乃至4のいずれか1項に記載の高分子化合物、
- (C) 酸発生剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項6：

- (A) 有機溶剤、
- (B) ベース樹脂として請求項1乃至4のいずれか1項に記載の高分子化合物、
- (C) 酸発生剤、
- (D) 溶解阻止剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項7：

更に、(E) 添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする請求項5又は6記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項8：

請求項1乃至7のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、フォトリソマスクを介して高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0011】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明のレジスト材料は、ベース樹脂として下記一般式(1)又は下記一般式(2)で示される繰り返し単位、更に必要によりこれらの繰り返し単位に加えて下記一般式(3)で示される繰り返し単位を含む重量平均分子量が1,000～

500,000の高分子化合物を配合してなるものである。

【0012】

【化13】



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、又はトリフルオロメチル基を表し、 R^3 はメチル基、又はエチル基を表す。また、 R^4 、 R^5 はそれぞれ炭素数1～7のアルキル基を表し、 R^4 、 R^5 が結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3～7、特に5～6の環構造となってもよい。 t は正数である。)

【0013】

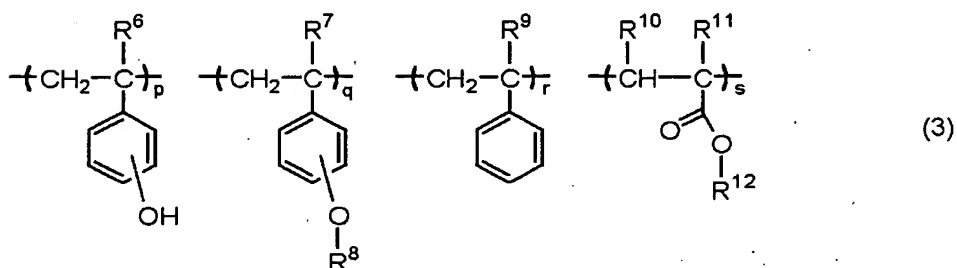
【化14】



(式中、 R^2 は水素原子、ヒドロキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、又はトリフルオロメチル基を表す。 t は正数である。)

【0014】

【化15】



(式中、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} はそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、又はトリフルオロメチル基を表し、 R^8 は炭素数1～10のアルキル基を表し、 R^{12} は炭素数4～30のアルキル基、又は珪素置換アルキル基を表す。また、 q 、 r 、 s は0又は正数であり、 p は正数である。)

【0015】

ここで、直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～6、特に1～5のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*so-ブチル基、*t*ert-ブチル基等を例示できる。

【0016】

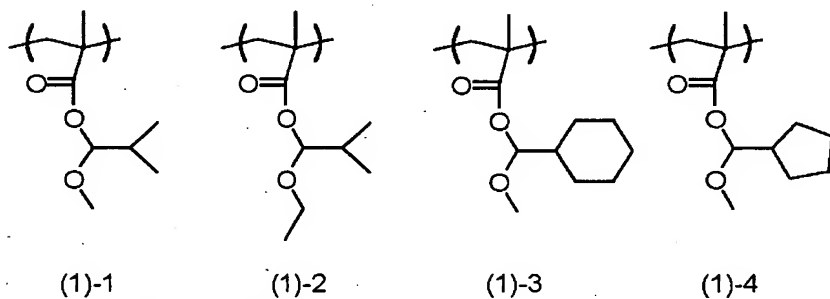
上記 R^3 において、エステル部位の熱的安定性を考えた場合、メチル基が最も好ましく、次にエチル基が好ましい。

また、 R^4 、 R^5 のアルキル基はそれぞれ独立して、メチル基、エチル基が好ましく、環構造を形成してシクロヘキシル基、シクロペンチル基も好ましい。なお、 R^4 、 R^5 が水素原子ではなく、アルキル基であることが、熱的安定性を向上させるのに重要である。

【0017】

ここで、式(1)の単位としては、下記のものが例示される。

【化1.6】



【0018】

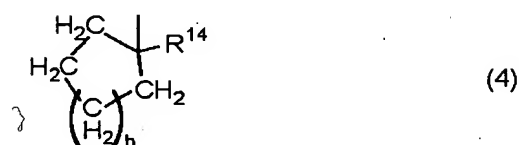
更に、式(3)において、 R^8 はメチル基、エチル基が好ましく、酸不安定基として機能する場合には、*t*-ブチル基、*t*-アミル基等の炭素数4～10の三級アルキル基が好ましい。

【0019】

上記 R^1 、 R^2 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} において、これらがハロゲン原子を示す場合、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。 R^{12} のアルキル基が三級アルキル基の場合、種々選定されるが、特に下記一般式(4)、(5)で示される基が好ましい。

【0020】

【化17】



(但し、式中 R^{14} は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ビニル基、アセチル基、フェニル基、ベンジル基又はシアノ基であり、 b は0～3の整数である。)

【0021】

一般式(4)の環状アルキル基としては、5員環がより好ましい。具体例としては、1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-イソプロピルシクロペンチル、1-ビニルシクロペンチル、1-アセチルシクロペンチル、1-フェニルシクロペンチル、1-シアノシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、1-イソプロピルシクロヘキシル、1-ビニルシクロヘキシル、1-アセチルシクロヘキシル、1-フェニルシクロヘキシル、1-シアノシクロヘキシルなどが挙げられる。

【0022】

【化18】



(但し、式中 R^{15} は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ビニル基、フェニル基、ベンジル基又はシアノ基である。)

【0023】

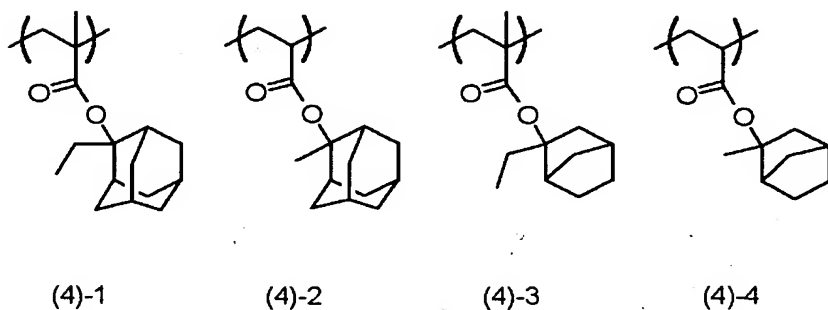
一般式(5)の具体例としては、 t -ブチル基、1-ビニルジメチル、1-ペ

ンジルジメチル、1-フェニルジメチル、1-シアノジメチルなどが挙げられる。

また、以下に例示する三級エステルとなるアルキル基も R^{12} として好ましい。

【0024】

【化19】



【0025】

R^{12} が珪素置換アルキル基を示す場合、トリス（トリメチルシリル）シリルエチル基、トリス（トリメチルシロキシ）シリルエチル基、トリメチルシリルエチル基等が好ましい。

【0026】

また、更に、レジスト材料の特性を考慮すると、上記式（1）、（2）、（3）において、 t 、 p はそれぞれ正数、 q 、 r 、 s は0又は正数で、下記式を満足する数である。

【0027】

$0 < t / (t + p + q + r + s) \leq 0.3$ 、更に好ましくは $0.05 \leq t / (t + p + q + r + s) \leq 0.2$ である。 $0 < p / (t + p + q + r + s) \leq 0.8$ 、更に好ましくは $0.5 \leq p / (t + p + q + r + s) \leq 0.8$ である。 $0 \leq q / (t + p + q + r + s) \leq 0.25$ である。 $0 \leq r / (t + p + q + r + s) \leq 0.35$ である。 $0 \leq s / (t + p + q + r + s) \leq 0.25$ である。

【0028】

t が0となり、本発明に係る高分子化合物がこの単位を含まない構造となると、アルカリ溶解速度のコントラストがなくなり、解像度が悪くなる。また、 p の割合が多すぎると、未露光部のアルカリ溶解速度が大きくなりすぎる。加えて q

、 s が正数の場合には、酸不安定基を 2 種以上含むことを利用し、リソグラフィ特性を自在に調整することができる。また、 p 、 q 、 r 、 s はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。

【 0 0 2 9 】

本発明の高分子化合物は、それぞれ重量平均分子量が 1, 0 0 0 ~ 5 0 0, 0 0 0、好ましくは 2, 0 0 0 ~ 3 0, 0 0 0 である必要がある。重量平均分子量が小さすぎるとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、大きすぎるとアルカリ溶解性が低下し、パターン形成後に裾引き現象が生じ易くなってしまう。

【 0 0 3 0 】

更に、本発明の高分子化合物においては、その多成分共重合体の分子量分布 (M_w/M_n) が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在するために露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりする。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、使用する多成分共重合体の分子量分布は 1. 0 ~ 2. 0、特に 1. 0 ~ 1. 7 と狭分散であることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

これら高分子化合物を合成するには、1 つの方法としてはアセトキシスチレンモノマーと (メタ) アクリル酸アルコキシアルキルエステルモノマーと、その他モノマーを、有機溶剤中、ラジカル開始剤を加え、加熱重合を行い、得られた高分子化合物を有機溶剤中アルカリ加水分解を行い、アセトキシ基を脱保護し、ヒドロキシスチレンと (メタ) アクリル酸アルコキシアルキルエステルとその他の多成分共重合体の高分子化合物を得ることができる。重合時に使用する有機溶剤としては、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等が例示できる。重合開始剤としては、2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' -アゾビス (2, 4 -ジメチルバレロニトリル)、ジメチル 2, 2 -アゾビス (2 -メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が例示でき、好ましくは 5 0 °C から 8 0 °C に加熱して重

合できる。反応時間としては2～100時間、好ましくは5～20時間である。アルカリ加水分解時の塩基としては、アンモニア水、トリエチルアミン等が使用できる。また、反応温度としては-20～100℃、好ましくは0～60℃であり、反応時間としては0.2～100時間、好ましくは0.5～20時間である。但しこれら合成手法に限定されるものではない。

【0032】

本発明のレジスト材料は、ポジ型、特に化学増幅ポジ型レジスト材料として好適に用いられる。この場合、化学増幅ポジ型レジスト材料としては、

- (A) 有機溶剤、
 - (B) ベース樹脂として上記高分子化合物、
 - (C) 酸発生剤、
- 必用に応じ、
- (D) 溶解阻止剤

を含む組成とし得、この場合、

- (E) 塩基性化合物

を添加することが好ましい。

【0033】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料において、(A)成分の有機溶剤としては、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸シクロヘキシル、酢酸3-メトキシブチル、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、3-エトキシエチルプロピオネート、3-エトキシメチルプロピオネート、3-メトキシメチルプロピオネート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ジアセトンアルコール、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、プロピ

レングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、テトラメチレンスルホン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に好ましいものは、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、乳酸アルキルエステルである。これらの溶剤は単独でも2種以上混合してもよい。好ましい混合溶剤の例はプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートと乳酸アルキルエステルである。なお、本発明におけるプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートのアルキル基は炭素数1～4のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられるが、中でもメチル基、エチル基が好適である。また、このプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートには1, 2置換体と1, 3置換体があり、置換位置の組み合わせで3種の異性体があるが、単独あるいは混合物のいずれの場合でもよい。

【 0 0 3 4 】

また、上記の乳酸アルキルエステルのアルキル基は炭素数1～4のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられるが、中でもメチル基、エチル基が好適である。

【 0 0 3 5 】

溶剤としてプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートを添加する際には全溶剤に対して50重量%以上とすることが好ましく、乳酸アルキルエステルを添加する際には全溶剤に対して50重量%以上とすることが好ましい。また、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートと乳酸アルキルエステルの混合溶剤を溶剤として用いる際には、その合計量が全溶剤に対して50重量%以上であることが好ましい。この場合、更に好ましくは、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートを60～95重量%、乳酸アルキルエステルを5～40重量%の割合とすることが好ましい。プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートが少ないと、塗布性劣化等の問題が生じる場合があり、多すぎると溶解性不十分、パーティクル、異物の発生の問題が生じる場合がある。乳酸アルキルエステルが少ないと溶解性不十分、パーティクル、異物の増加等の問題が生じる場合があり、多すぎると粘度が高くなり塗布性が悪くなる上、保存安定性の劣化

等の問題が生じる場合がある。これら溶剤の添加量は化学増幅ポジ型レジスト材料の固形分 1 0 0 重量部に対して 3 0 0 ~ 2, 0 0 0 重量部、好ましくは 4 0 0 ~ 1, 0 0 0 重量部であるが、既存の成膜方法で可能な濃度であればこれに限定されるものではない。

【 0 0 3 6 】

(C) 成分の光酸発生剤としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であればいずれでもかまわない。好適な光酸発生剤としてはスルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミド型酸発生剤等がある。以下に詳述するが、これらは単独或いは 2 種以上混合して用いることができる。

【 0 0 3 7 】

スルホニウム塩はスルホニウムカチオンとスルホネートの塩であり、スルホニウムカチオンとしてトリフェニルスルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ジフェニル(4-チオフェノキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル-2-ナフチルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム、4-メトキシフェニルジメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、2-オキシシクロヘキシルシクロヘキシルメチルスルホニウム、トリナフチルスルホニウム、トリベンジルスルホニウム等が挙げられ、

スルホネートとしては、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、4-(4-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等が挙げられ、これらの組み合わせのスルホニウム塩が挙げられる。

【0038】

ヨードニウム塩はヨードニウムカチオンとスルホネートの塩であり、ジフェニルヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、4-tert-ブトキシフェニルフェニルヨードニウム、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム等のアリールヨードニウムカチオンとスルホネートとしてトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、4-(4-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等が挙げられ、これらの組み合わせのヨードニウム塩が挙げられる。

【0039】

スルホニルジアゾメタンとしては、ビス(エチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-メチルプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(パーフルオロイソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-

ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2-ナフチルスルホニル) ジアゾメタン、4-メチルフェニルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、tert-ブチルカルボニル-4-メチルフェニルスルホニルジアゾメタン、2-ナフチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、4-メチルフェニルスルホニル-2-ナフトイルジアゾメタン、メチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、tert-ブトキシカルボニル-4-メチルフェニルスルホニルジアゾメタン等のビススルホニルジアゾメタンとスルホニルカルボニルジアゾメタンが挙げられる。

【0040】

N-スルホニルオキシイミド型光酸発生剤としては、コハク酸イミド、ナフタレンジカルボン酸イミド、フタル酸イミド、シクロヘキシルジカルボン酸イミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、7-オキサビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸イミド等のイミド骨格とトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等の組み合わせの化合物が挙げられる。

【0041】

ベンゾインスルホネート型光酸発生剤としては、ベンゾイントシレート、ベンゾインメシレート、ベンゾインブタンスルホネート等が挙げられる。

【0042】

ピロガロールトリスルホネート型光酸発生剤としては、ピロガロール、フロログリシン、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンのヒドロキシル基の全てをトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベ

ンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等で置換した化合物が挙げられる。

【0043】

ニトロベンジルスルホネート型光酸発生剤としては、2,4-ジニトロベンジルスルホネート、2-ニトロベンジルスルホネート、2,6-ジニトロベンジルスルホネートが挙げられ、スルホネートとしては、具体的にトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等が挙げられる。またベンジル側のニトロ基をトリフルオロメチル基で置き換えた化合物も同様に用いることができる。

【0044】

スルホン型光酸発生剤の例としては、ビス(フェニルスルホニル)メタン、ビス(4-メチルフェニルスルホニル)メタン、ビス(2-ナフチルスルホニル)メタン、2,2-ビス(フェニルスルホニル)プロパン、2,2-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)プロパン、2,2-ビス(2-ナフチルスルホニル)プロパン、2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノン、2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2,4-ジメチル-2-(p-トルエンスルホニル)ペンタン-3-オン等が挙げられる。

【0045】

グリオキシム誘導体型の光酸発生剤の例としては、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2

、3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*- (*p*-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*- (*n*-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (*n*-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-*o*- (*n*-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-*o*- (*n*-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*- (*n*-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*- (メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (*tert*-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (パーフルオロオクタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (シクロヘキシルスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (*p*-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (*p-tert*-ブチルベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等が挙げられる。

【0046】

中でも好ましく用いられる光酸発生剤としては、スルホニウム塩、ビススルホニルジアゾメタン、*N*-スルホニルオキシイミドである。

【0047】

ポリマーに用いられる酸不安定基の切れ易さ等により最適な発生酸のアニオンは異なるが、一般的には揮発性がないもの、極端に拡散性の高くないものを選ばれる。この場合好適なアニオンは、ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、4-(4-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、2,2,2-トリフルオロエタンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンであ

る。

【 0 0 4 8 】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料における光酸発生剤（C）の添加量としては、レジスト材料中のベース樹脂 1 0 0 重量部に対して 0. 1 ~ 2 0 重量部、好ましくは 1 ~ 1 0 重量部である。上記光酸発生剤（C）は単独又は 2 種以上混合して用いることができる。更に露光波長における透過率が低い光酸発生剤を用い、その添加量でレジスト膜中の透過率を制御することもできる。

【 0 0 4 9 】

（D）成分の溶解阻止剤としては、重量平均分子量が 1 0 0 ~ 1, 0 0 0 で、かつ分子内にフェノール性水酸基を 2 つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均 1 0 ~ 1 0 0 モル%の割合で置換した化合物が好ましい。なお、上記化合物の重量平均分子量は 1 0 0 ~ 1, 0 0 0、好ましくは 1 5 0 ~ 8 0 0 である。溶解阻止剤の配合量は、ベース樹脂 1 0 0 重量部に対して 0 ~ 5 0 重量部、好ましくは 5 ~ 5 0 重量部、より好ましくは 1 0 ~ 3 0 重量部であり、単独又は 2 種以上を混合して使用できる。配合量が少ないと解像性の向上がない場合があり、多すぎるとパターンの膜減りが生じ、解像度が低下する傾向がある。

【 0 0 5 0 】

好適に用いられる（D）成分の溶解阻止剤の例としては、ビス（4 - （2' - テトラヒドロピラニルオキシ）フェニル）メタン、ビス（4 - （2' - テトラヒドロフラニルオキシ）フェニル）メタン、ビス（4 - t e r t - ブトキシフェニル）メタン、ビス（4 - t e r t - ブトキシカルボニルオキシフェニル）メタン、ビス（4 - t e r t - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル）メタン、ビス（4 - （1' - エトキシエトキシ）フェニル）メタン、ビス（4 - （1' - エトキシプロピルオキシ）フェニル）メタン、2, 2 - ビス（4' - （2' ' - テトラヒドロピラニルオキシ））プロパン、2, 2 - ビス（4' - （2' ' - テトラヒドロフラニルオキシ）フェニル）プロパン、2, 2 - ビス（4' - t e r t - ブトキシフェニル）プロパン、2, 2 - ビス（4' - t e r t - ブトキシカルボニルオキシフェニル）プロパン、2, 2 - ビス（4 - t e r t - ブトキシカル

ボニルメチルオキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4' - (1' - エトキシエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4' - (1' - エトキシプロピルオキシ) フェニル) プロパン、4, 4-ビス (4' - (2' - テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) 吉草酸 *tert* ブチル、4, 4-ビス (4' - (2' - テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) 吉草酸 *tert* ブチル、4, 4-ビス (4' - *tert* - ブトキシフェニル) 吉草酸 *tert* ブチル、4, 4-ビス (4' - *tert* - ブトキシカルボニルオキシフェニル) 吉草酸 *tert* ブチル、4, 4-ビス (4' - *tert* - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) 吉草酸 *tert* ブチル、4, 4-ビス (4' - (1' - エトキシエトキシ) フェニル) 吉草酸 *tert* ブチル、4, 4-ビス (4' - (1' - エトキシプロピルオキシ) フェニル) 吉草酸 *tert* ブチル、トリス (4 - (2' - テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) メタン、トリス (4 - (2' - テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) メタン、トリス (4 - *tert* - ブトキシフェニル) メタン、トリス (4 - *tert* - ブトキシカルボニルオキシフェニル) メタン、トリス (4 - *tert* - ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル) メタン、トリス (4 - (1' - エトキシエトキシ) フェニル) メタン、トリス (4 - (1' - エトキシプロピルオキシ) フェニル) メタン、1, 1, 2-トリス (4' - (2' - テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' - (2' - テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' - *tert* - ブトキシフェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' - *tert* - ブトキシカルボニルオキシフェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' - *tert* - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' - (1' - エトキシエトキシ) フェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' - (1' - エトキシプロピルオキシ) フェニル) エタン等が挙げられる。

【0051】

(E) 成分の塩基性化合物は、光酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が

向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

【0052】

このような(E)成分の塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0053】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N*, *N*-ジメチルメチレンジアミン、*N*, *N*-ジメチルエチレンジアミン、*N*, *N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルメチレンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルエチレン

ジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【 0 0 5 4 】

また、混成アミン類としては、例えば、ジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えば、アニリン、N - メチルアニリン、N - エチルアニリン、N - プロピルアニリン、N, N - ジメチルアニリン、2 - メチルアニリン、3 - メルアニリン、4 - メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2 - ニトロアニリン、3 - ニトロアニリン、4 - ニトロアニリン、2, 4 - ジニトロアニリン、2, 6 - ジニトロアニリン、3, 5 - ジニトロアニリン、N, N - ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p - トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えば、ピロール、2 H - ピロール、1 - メチルピロール、2, 4 - ジメチルピロール、2, 5 - ジメチルピロール、N - メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えば、オキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えば、チアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えば、イミダゾール、4 - メチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えば、ピロリン、2 - メチル - 1 - ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えば、ピロリジン、N - メチルピロリジン、ピロリジノン、N - メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えば、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4 - (1 - ブチルペンチル) ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3 - メチル - 2 - フェニルピリジン、4 - t e r t - ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1 - メチル - 2 - ピリジン、4 - ピロリジノピリジン、1 - メチル - 4 - フェニルピリジン、2 - (1 - エチルプロピル) ピリジン、アミノピリジン、ジメ

チルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えば、キノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0055】

更に、カルボキシル基を有する含窒素化合物としては、例えば、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えば、ニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等)などが例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として、3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピ

ロリジノール、2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0056】

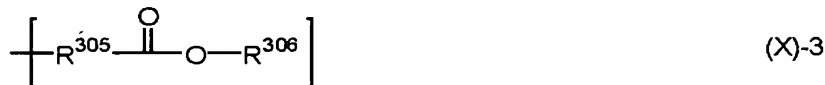
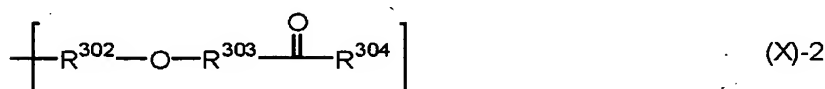
更に下記一般式(B)-1で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を添加することもできる。



式中、 $n=1, 2$ 又は 3 である。側鎖 X は同一でも異なってもよく、下記一般式(X)-1～(X)-3で表すことができる。側鎖 Y は同一又は異種の、水素原子もしくは直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、 X 同士が結合して環を形成してもよい。

【0057】

【化20】



【0058】

ここで、 R^{300} 、 R^{302} 、 R^{305} は炭素数 $1\sim 4$ の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であり、 R^{301} 、 R^{304} は水素原子、又は炭素数 $1\sim 20$ の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラク

トン環を1あるいは複数含んでもよい。R³⁰³は単結合、又は炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であり、R³⁰⁶は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。

【0059】

一般式(B)-1で表される化合物は具体的には下記に例示される。

トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサー1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサー1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサー7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザー12-クラウン-4、1-アザー15-クラウン-5、1-アザー18-クラウン-6、トリス(2-フォルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-ホルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2-プロピオニルオキシエチル)アミン、トリス(2-ブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-イソブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-バレリルオキシエチル)アミン、トリス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(アセトキシアセトキシ)エチルアミン、トリス(2-メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス[2-(2-オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メトキシカルボニルメチル)オキシエチル]アミン、トリス[2-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス[2-(シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス(2-メトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2-エトキシカルボニルエチル)アミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2

ー (メトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル)
) 2- (メトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエ
 チル) 2- (エトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキ
 シエチル) 2- (エトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒド
 ロキシエチル) 2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N
 -ビス (2-アセトキシエチル) 2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチ
 ルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2-ヒドロキシエトキ
 シカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (2
 -アセトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキ
 シエチル) 2- [(メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、
 N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- [(メトキシカルボニル) メトキシ
 カルボニル] エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2-
 オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエ
 チル) 2- (2-オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-
 ヒドロキシエチル) 2- (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチ
 ルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (テトラヒドロフルフリ
 ルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2
 - [(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) オキシカルボニル] エチルア
 ミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- [(2-オキソテトラヒドロ
 フラン-3-イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒド
 ロキシエチル) 2- (4-ヒドロキシブトキシカルボニル) エチルアミン、N,
 N-ビス (2-ホルミルオキシエチル) 2- (4-ホルミルオキシブトキシカル
 ボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ホルミルオキシエチル) 2- (2-
 ホルミルオキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-メトキ
 シエチル) 2- (メトキシカルボニル) エチルアミン、N- (2-ヒドロキシエ
 チル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-アセトキ
 シエチル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-ヒド
 ロキシエチル) ビス [2- (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-
 アセトキシエチル) ビス [2- (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (

3-ヒドロキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-メトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチル]アミン、N-メチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-エチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-メチルビス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、N-エチルビス[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、N-エチルビス[2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、トリス(メトキシカルボニルメチル)アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル)アミン、N-ブチルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、N-ヘキシルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、 β -(ジエチルアミノ)- δ -バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【0060】

なお、塩基性化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができ、その配合量は、レジスト材料中のベース樹脂100重量部に対して0～2重量部、特に0.01～1重量部を混合したものが好適である。配合量が2重量部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0061】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料中には、更に、塗布性を向上させるための界面活性剤を加えることができる。

【0062】

界面活性剤の例としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステリアルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレインエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアールエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノ

ステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルのノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352 (トーケムプロダクツ)、メガファックF171, F172, F173 (大日本インキ化学工業)、フロラードFC430, FC431 (住友スリーエム)、アサヒガードAG710, サーフロンS-381, S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106、サーフィノールE1004, KH-10, KH-20, KH-30, KH-40 (旭硝子) 等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341, X-70-092, X-70-093 (信越化学工業)、アクリル酸系又はメタクリル酸系ポリフロ- No. 75 , No. 95 (共栄社油脂化学工業) が挙げられ、中でもFC430、サーフロンS-381、サーフィノールE1004, KH-20, KH-30が好適である。これらは単独あるいは2種以上の組み合わせで用いることができる。

【0063】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料中の界面活性剤の添加量としては、レジスト材料組成物中のベース樹脂100重量部に対して2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0064】

本発明のレジスト材料を種々の集積回路製造に用いる場合は、特に限定されないが公知のリソグラフィ技術を用いることができる。

【0065】

例えば、本発明のレジスト材料を集積回路製造用の基板 (Si , SiO_2 , SiN , SiON , TiN , WSi , BPSG , SOG , 有機反射防止膜等) 上にスピコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により塗布膜厚が $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ となるように塗布し、ホットプレート上で $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 10$ 分間、好ましく

は80～120℃、1～5分間プリベークする。次いで、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、 γ 線、シンクロトロン放射線などから選ばれる光源、好ましくは300nm以下の露光波長で目的とするパターンを所定のマスクを通じて露光を行う。露光量は1～200mJ/cm²程度、好ましくは10～100mJ/cm²程度となるように露光することが好ましい。ホットプレート上で60～150℃、1～5分間、好ましくは80～120℃、1～3分間ポストエクスポージャベーク（PEB）する。

【0066】

更に、0.1～5%、好ましくは2～3%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1～3分間、好ましくは0.5～2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより、基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明のレジスト材料は、特に高エネルギー線の中でも254～193nmの遠紫外線、157nmの真空紫外線、電子線、軟X線、X線、エキシマレーザー、 γ 線、シンクロトロン放射線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0067】

【実施例】

以下、合成例、比較合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0068】

【合成例1】

2Lのフラスコにp-アセトキシスチレン126.3g、スチレン28.5g、メタクリル酸メトキシイソブチルエステル10.6g、溶媒としてトルエンを400g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）を7.9g加え、60℃まで昇温後、20時間反応させた。この反応溶液を1/2まで濃縮し、メタノール4.8L、水0.2

Lの混合溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、40℃で減圧乾燥し、白色重合体182gを得た。このポリマーをメタノール0.3L、テトラヒドロフラン0.35Lに再度溶解し、トリエチルアミン200g、水40gを加え、脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン0.5Lに溶解し、上記と同様の沈澱、濾過、乾燥を行い、白色重合体127gを得た。

【0069】

得られた重合体を ^{13}C , ^1H -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

p-ヒドロキシスチレン：スチレン：メタクリル酸メトキシイソブチルエステル
= 72.0 : 15.7 : 12.3

重量平均分子量 (Mw) = 15,700

分子量分布 (Mw/Mn) = 1.62

これを (Poly-A) とする。

【0070】

[合成例2]

2Lのフラスコにp-アセトキシスチレン125.0g、スチレン25.5g、メタクリル酸エトキシイソブチルエステル11.9g、溶媒としてトルエンを400g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを7.2g加え、60℃まで昇温後、2.0時間反応させた。この反応溶液を1/2まで濃縮し、メタノール4.8L、水0.2Lの混合溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、40℃で減圧乾燥し、白色重合体177gを得た。このポリマーをメタノール0.3L、テトラヒドロフラン0.35Lに再度溶解し、トリエチルアミン200g、水40gを加え、脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン0.5Lに溶解し、上記と同様の沈澱、濾過、乾燥を行い、白色重合体117gを得た。

【0071】

得られた重合体を ^{13}C , ^1H -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

p-ヒドロキシスチレン：スチレン：メタクリル酸エトキシイソブチルエステル
= 72.3 : 13.8 : 13.9

重量平均分子量 (M_w) = 16,100

分子量分布 (M_w/M_n) = 1.63

これを (Poly-B) とする。

【0072】

〔合成例3〕

2 Lのフラスコにp-アセトキシスチレン126.3 g、t-ブトキシスチレン63.4 g、メタクリル酸メトキシイソブチルエステル10.3 g、溶媒としてトルエンを400 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを8.0 g加え、 60°C まで昇温後、20時間反応させた。この反応溶液を1/2まで濃縮し、メタノール4.8 L、水0.2 Lの混合溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、 40°C で減圧乾燥し、白色重合体177 gを得た。このポリマーをメタノール0.3 L、テトラヒドロフラン0.35 Lに再度溶解し、トリエチルアミン200 g、水40 gを加え、脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン0.5 Lに溶解し、上記と同様の沈澱、濾過、乾燥を行い、白色重合体122 gを得た。

【0073】

得られた重合体を ^{13}C , ^1H -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

p-ヒドロキシスチレン：t-ブトキシスチレン：メタクリル酸メトキシイソブチルエステル = 74.7 : 19.1 : 6.2

重量平均分子量 (M_w) = 14,900

分子量分布 (M_w/M_n) = 1.57

これを (Poly-C) とする。

【0074】

〔合成例4〕

2 Lのフラスコに p-アセトキシスチレン 121.1 g、t-アミロキシスチレン 58.4 g、メタクリル酸メトキシイソブチルエステル 10.0 g、溶媒としてトルエンを 400 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN を 7.9 g 加え、 60°C まで昇温後、20時間反応させた。この反応溶液を 1/2 まで濃縮し、メタノール 4.8 L、水 0.2 L の混合溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、 40°C で減圧乾燥し、白色重合体 175 g を得た。このポリマーをメタノール 0.3 L、テトラヒドロフラン 0.35 L に再度溶解し、トリエチルアミン 200 g、水 40 g を加え、脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン 0.5 L に溶解し、上記と同様の沈澱、濾過、乾燥を行い、白色重合体 118 g を得た。

【0075】

得られた重合体を ^{13}C , ^1H -NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

p-ヒドロキシスチレン：t-アミロキシスチレン：メタクリル酸メトキシイソブチルエステル = 76.0 : 17.2 : 6.8

重量平均分子量 (Mw) = 17,000

分子量分布 (Mw/Mn) = 1.58

これを (Poly-D) とする。

【0076】

〔合成例5〕

2 Lのフラスコに p-アセトキシスチレン 184.9 g、メタクリル酸 2-エチル-2-アダマンチルエステル 101.1 g、メタクリル酸メトキシイソブチルエステル 14.0 g、溶媒としてトルエンを 850 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した

。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを16.0g加え、57℃まで昇温後、20時間反応させた。この反応溶液を1/2まで濃縮し、メタノール4.8L、水0.2Lの混合溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、40℃で減圧乾燥し、白色重合体256gを得た。このポリマーをメタノール0.45L、テトラヒドロフラン0.50Lに再度溶解し、トリエチルアミン300g、水60gを加え、脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン0.5Lに溶解し、上記と同様の沈澱、濾過、乾燥を行い、白色重合体179gを得た。

【0077】

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

p-ヒドロキシスチレン：メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルエステル：
メタクリル酸メトキシイソブチルエステル=73.8：20.1：6.1

重量平均分子量 (Mw) = 15,900

分子量分布 (Mw/Mn) = 1.59

これを (Poly-E) とする。

【0078】

[合成例6]

2Lのフラスコにp-アセトキシスチレン180.2g、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルエステル98.9g、メタクリル酸メトキシイソブチルエステル14.7g、溶媒としてトルエンを850g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを16.3g加え、57℃まで昇温後、20時間反応させた。この反応溶液を1/2まで濃縮し、メタノール4.8L、水0.2Lの混合溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、40℃で減圧乾燥し、白色重合体248gを得た。このポリマーをメタノール0.45L、テトラヒドロフラン0.50Lに再度溶解し、トリエチルアミン300g、水60gを加え、脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、

アセトン 0.5 L に溶解し、上記と同様の沈澱、濾過、乾燥を行い、白色重合体 173 g を得た。

【0079】

得られた重合体を ^{13}C , ^1H -NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

p-ヒドロキシスチレン：メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルエステル
：メタクリル酸メトキシイソブチルエステル = 70.5 : 22.5 : 7.0

重量平均分子量 (Mw) = 14,100

分子量分布 (Mw/Mn) = 1.62

これを (Poly-F) とする。

【0080】

[比較合成例]

上記合成例と同様の方法で合成したポリマーの品名、分析結果を示す。

p-ヒドロキシスチレン：スチレン：メタクリル酸エトキシエチルエステル = 70.6 : 15.9 : 13.5

重量平均分子量 (Mw) = 16,900

分子量分布 (Mw/Mn) = 1.63

これを (Poly-G) とする。

ヒドロキシスチレン：t-アミロキシスチレン：メタクリル酸テトラヒドロピラニルエステル = 75.1 : 14.7 : 10.2

重量平均分子量 (Mw) = 17,200

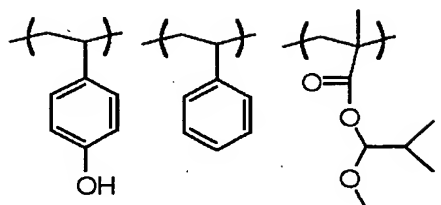
分子量分布 (Mw/Mn) = 1.59

これを (Poly-H) とする。

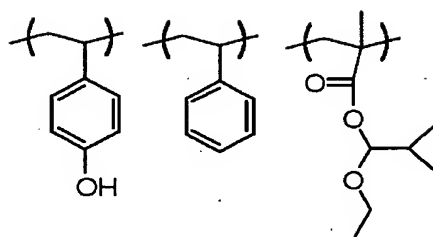
【0081】

合成例及び比較合成例で得られた Poly-A~H を下記に示す。

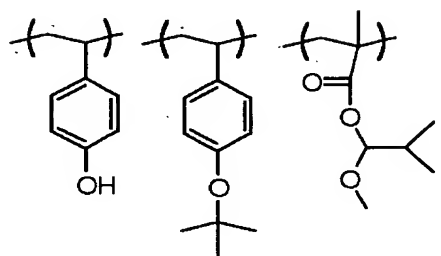
【化 2 1】



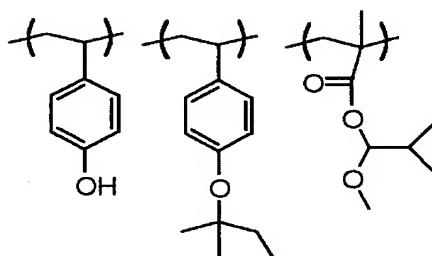
Poly-A



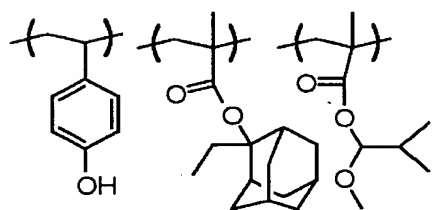
Poly-B



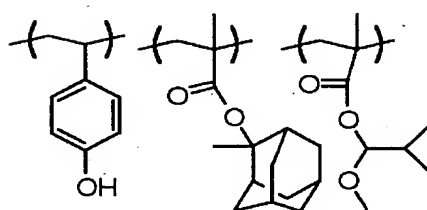
Poly-C



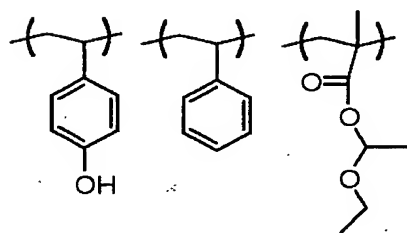
Poly-D



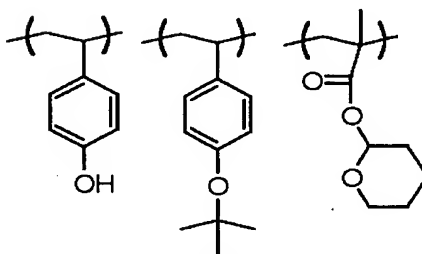
Poly-E



Poly-F



Poly-G



Poly-H

【0082】

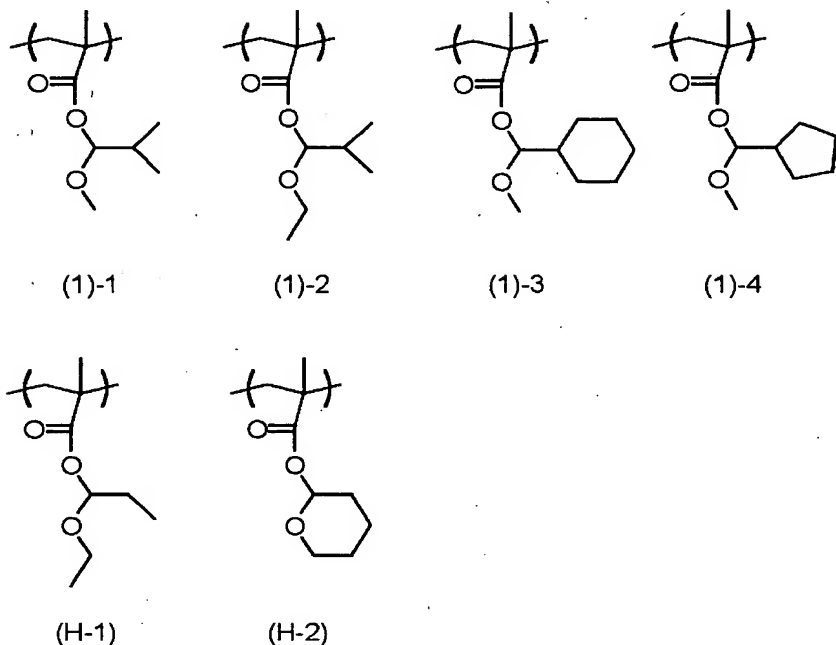
【実験例】

下記式(1)-1～(1)-4及び(H-1)、(H-2)の繰り返し単位を有するホモポリマーを一般的なラジカル重合で合成し、熱分解温度(TG/DTA)を測定した結果を以下の表1に示した。なお、測定は1分間に1℃昇温で70℃から400℃まで行い、ポリマーの最初の重量減少開始温度を熱分解温度と

した。加えて吸熱開始温度、吸熱ピーク温度も測定した。

【 0 0 8 3 】

【化 2 2】



【 0 0 8 4 】

【表 1】

ポリマー	分子量	熱分解温度	吸熱開始温度	吸熱ピーク温度
(1)-1	10, 200	162℃	180℃	201℃
(1)-2	9, 700	157℃	165℃	193℃
(1)-3	9, 600	155℃	163℃	198℃
(1)-4	11, 000	156℃	165℃	199℃
(H)-1	10, 500	139℃	145℃	188℃
(H)-2	11, 000	140℃	147℃	188℃

【 0 0 8 5 】

上記データから、熱分解温度において、本発明の（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルが 1 5 0 ℃ 以上と高く、ゆえにこれらを含む高分子化合物からなるレジストの保存安定性が優れることがわかる。

【 0 0 8 6 】

【実施例、比較例】

表 2, 3 に示すレジスト材料を調製した。そのとき、表 2, 3 に挙げるレジスト材料の高分子化合物は、上記合成例及び比較合成例に示した P o l y - A ~ H

を使用し、他の組成物成分は次の通りで行った。

PAG1：10-カンファースルホン酸（4-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム

PAG2：4-（4'-メチルフェニルスルホニルオキシ）フェニルスルホン酸（4-tertブチルフェニル）ジフェニルスルホニウム

溶解阻止剤A：ビス（4-（2-テトラヒドロピラニルオキシ）フェニル）メタン

塩基性化合物A：トリス（2-メトキシエチル）アミン

界面活性剤A：FC-430（住友スリーエム社製）

界面活性剤B：サーフロンS-381（旭硝子社製）

溶剤A：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

溶剤B：乳酸エチル

【0087】

【表2】

組成	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
Poly-A	80	—	—	—
Poly-B	—	80	—	—
Poly-C	—	—	80	—
Poly-D	—	—	—	80
PAG1	2	2	2	2
PAG2	1	1	1	1
溶解阻止剤A	—	—	—	—
塩基性化合物A	0.2	0.2	0.2	0.2
界面活性剤A	0.07	0.07	0.07	0.07
界面活性剤B	0.07	0.07	0.07	0.07
溶剤A	300	300	300	300
溶剤B	130	130	130	130

【0088】

【表 3】

組成	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
Poly-E	80	—	—	—
Poly-F	—	80	—	—
Poly-G	—	—	80	—
Poly-H	—	—	—	80
PAG1	2	2	2	1
PAG2	1	1	1	1
溶解阻止剤A	—	—	—	—
塩基性化合物A	0.2	0.2	0.2	0.2
界面活性剤A	0.07	0.07	0.07	0.07
界面活性剤B	0.07	0.07	0.07	0.07
溶剤A	300	300	300	300
溶剤B	130	130	130	130

【0089】

得られたレジスト材料を $0.2\mu\text{m}$ のテフロン製フィルターで濾過した後、このレジスト液をシリコンウエハー上へスピンコーティングし、 $0.4\mu\text{m}$ に塗布した。

次いで、このシリコンウエハーを 100°C のホットプレートで90秒間ベークした。更に、エキシマレーザーステッパ（ニコン社、NSR2005EX、NA=0.6）を用いて露光し、 110°C で90秒間ベーク（PEB：post exposure bake）を施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターン（実施例1～6、比較例1，2）を得ることができた。

【0090】

得られたレジストパターンを次のように評価した。

レジストパターン評価方法：

$0.15\mu\text{m}$ のラインアンドスペースのトップとボトムを1：1で解像する露光量を最適露光量（感度：Eop）として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。また、解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いてレジスト断面を観察した。

なお、レジストのPED安定性は、最適露光量で露光後、24時間の放置後PEB（post exposure bake）を行い、線幅の変動値で評価し

た。この変動値が少ないほど P E D 安定性に富む。

加えてレジストの保存安定性は、調製したレジスト材料を濾過した後、20℃で30日間、遮光した状態で保存し、これを同条件で塗布、露光、現像を行い、再度走査型電子顕微鏡を用いてレジスト断面を観察して、初期との感度、解像度、レジストパターンの形状について、変化のないものを「良好」、やや変化するものを「可」、かなり変化するものを「不可」として判定した。

レジストパターン評価結果を表4に示す。

【0091】

【表4】

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	プロファイル 形状	24時間後PEDの 寸法安定性(nm)	レジスト保存 安定性 (20℃・30日間)
実施例1	28	0.12	矩形	-6	良好
実施例2	25	0.12	ヘッドが丸い	-9	可
実施例3	27	0.12	矩形	-5	良好
実施例4	25	0.11	ヘッドが丸い	-8	良好
実施例5	29	0.11	矩形	-5	良好
実施例6	30	0.12	矩形	-4	良好
比較例1	29	0.12	ヘッドが丸い	-20	不可
比較例2	30	0.13	ヘッドが丸い	-24	不可

【0092】

【発明の効果】

本発明は、熱安定性を有する（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルを、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する反応性基として使用する高分子化合物をベース樹脂としてレジスト材料に配合することにより、保存安定性が良好で実用性が高く、露光前後のアルカリ溶解速度コントラストも大幅に高く、高感度で、広いバーク温度領域においても高解像性を実現し、特に超 L S I 製造用の微細パターン形成材料として好適な化学増幅型レジスト材料等のレジスト材料を与えることが可能である。

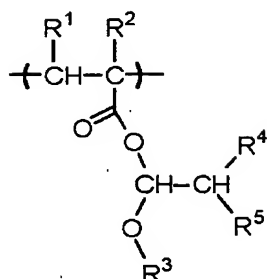
【書類名】

要約書

【要約】

【解決手段】 式(1)で示される繰り返し単位を含む重量平均分子量が1,000～500,000である高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【化1】



(1)

(R^1 及び R^2 は水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、ハロゲン原子、又はトリフルオロメチル基を表し、 R^3 はメチル基、又はエチル基を表す。 R^4 、 R^5 はアルキル基を表し、 R^4 、 R^5 が結合して環構造となってもよい。)

【効果】 本発明は、保存安定性が良好で実用性が高く、露光前後のアルカリ溶解速度コントラストも大幅に高く、高感度で、広いバーク温度領域においても高解像性を実現したレジスト材料を与えることが可能である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名 信越化学工業株式会社